

## Ipari ökológiai elvek alkalmazása technológiai hulladékvizek fiziko- kémiai módszerekkel történő kezelésénél\*

Mizsey Péter<sup>1,2</sup>, Tóth András József<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem,  
Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék

<sup>2</sup>Pannon Egyetem, Műszaki Kémiai Kutatóintézet\*

### KIVONAT

Az ipari ökológia felismeri, hogy a környezetterhelés számos esetben nehezen vagy nem csökkenthető csupán egyetlen termelési folyamaton belül, mert elkerülhetetlenül keletkezik hulladék. Ezért több termelési folyamatot kell összekapcsolni, és a természetben eleve meglévő körforgást kell az iparban is megvalósítani.

Ez a finomkémiai, pl. gyógyszeriparban keletkező hulladékvizekre különösen igaz, mivel ezek keletkezése elkerülhetetlen. Ugyanakkor az ezekben lévő hulladék értékes anyag, amelyet máshol, pl. oldószerként hasznosítani lehet. Ehhez speciális hulladékkezelési megoldásokat kell alkalmazni, melyek az ún. fiziko-kémiai eljárások, melyek a biológiai eljárásokkal szemben képesek a hulladékvízben lévő értékes anyag kinyerésére, mely lehetővé teszi azok újrahasznosítását. Jelen munka két eljárás alkalmazását vizsgálja: rektifikálást és a membránműveleteket. Ezekkel magas kémiai oxigénigényű (KOI) és magas adszorbeálható szerves halogéntartalmú (AOX) technológiai hulladékvizet lehet kezelni úgy, hogy a bennük lévő szerves anyag kinyerhető és oldószerként, akár más iparágakban, pl. festékipar, újrahasznosítható.

---

\* A munka egyes részei már publikálásra kerültek, Magyar Hidrológiai Társaság, XXIX. Országos Vándorgyűlés, [http://www.hidrologia.hu/vandorgyules/29/dolgozatok/toth\\_andras\\_jozsef.html](http://www.hidrologia.hu/vandorgyules/29/dolgozatok/toth_andras_jozsef.html) és András József Tóth, Felicián Gergely, Péter Mizsey, Physicochemical treatment of pharmaceutical process wastewater: distillation and membrane processes, Periodica Polytechnica, 55/2 (2011), 1-8 (ISSN: 0324-5853, IF= 0,042)

A különböző hulladékvíz kezelési módszerek megfelelő alkalmazására egy metodológia is javaslatra kerül. Valós gyógyszergyári technológiai hulladékvizeken végzett desztillációs és membránszűrési laboratóriumi kísérleti eredmények és költségszámítások igazolják a választott hulladékvíz kezelési technológia hatékonyságát. Ugyanakkor megvalósult ipari tervezések is bizonyítják a módszer iránti gyakorlati igényt.

**Kulcsszavak:** technológiai hulladékvizek, KOI- és AOX-mentesítés, fiziko-kémiai hulladékkezelés, rektifikálás, membránművelet

## ABSTRACT

**Dr. Peter Mizsey, Andras Jozsef Toth: Application of the principles of industrial ecology for the treatment of process waste waters with physicochemical tools**

The industrial ecology recognises that the waste cannot be reduced and/or eliminated in one single production process because usually there are inevitable wastes. Therefore, the production processes must be connected so that the recycling of the natural processes is realised in the industry.

In the fine chemical industry it is especially true since there are process waste waters (PWWc) which are inevitably arising during the technology. On the other hand, these PWWs contain valuable organic compounds that can be utilised e.g. solvents of another industrial process. To complete this goal special techniques are to be applied the so called physicochemical treatment methods. This work deals with two physicochemical treatment methods: rectification and membrane separation. A methodology is recommended for the proper application of the different waste water treatment tools. The aim is to reduce the COD and AOX content of real PWWs. Real pharmaceutical cases studies prove the applicability of the proposed physicochemical treatment methods. Completed industrial designs are also prove the practical need for such treatment options.

**Keywords:** process waste waters, COD and AOX reduction/elimination, physicochemical treatment methods, rectification, membrane unit operations

## BEVEZETÉS

Az ipari ökológiai elveit a vegyipar több ágazatában is egyre inkább alkalmazzuk. Megfigyelhető, hogy számos technológia, pl. gyógyszeripar, nagyon sok szerves oldószert igényel. Különösen is igaz, hogy az alkalmazott oldószerekből nagy mennyiségű hulladék képződik. Ez a technológia jellegével magyarázható, ugyanis jellemzően a keletkezett melléktermék tömege rendkívül nagy a késztermékhez képest. A két érték hányadosát nevezik E-faktornak (Mizsey, 1994).

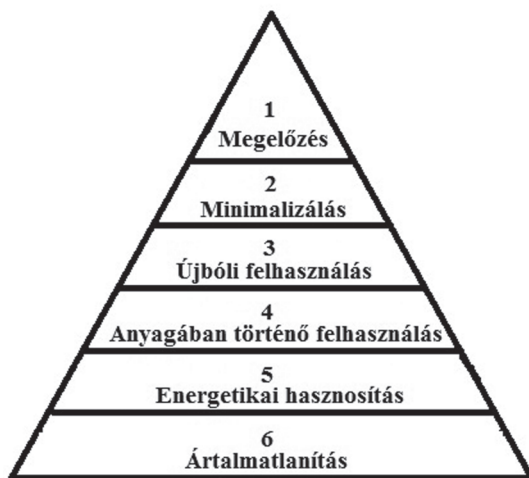
Probléma ugyanakkor, hogy a nagy szervesanyag tartalmú hulladékvizek biológiailag nem vagy csak nagy hígítás esetén bonthatók le. Előfordulhatnak biológiailag nem lebontható anyagok, pl. szerves halogénvegyületek, is a hulladékvízben, és ez is gátja a biológiai lebontás alkalmazhatóságának. A biológiai lebontás ugyanakkor ellenkezik az ipari ökológia alapelveivel, hiszen a hulladékvízben lévő értékes anyagok lebontódnak és nem lesznek többé újrahasznosíthatóak.

A nagy melléktermék mennyiség mellett jellemző még az, hogy a vegyipari hulladékvizek nagyon sok esetben azeotropot képező elegyek. Ugyanakkor a hagyományos eleveniszapos szennyvíztisztítási rendszerben a mikrobák nem képesek átalakítani saját tápanyagukká ezeket a hulladékvizeket, valamint a biológiai kezelés sokszor hatóságilag nem engedélyezett. Így más alternatív módszert kell keresni a probléma megoldására (Getzner, 2002; Belis-Bergouignan et al., 2004).

## TECHNOLÓGIAI HULLADÉKVÍZ KEZELÉSI STRATÉGIA - ELVI KONCEPCIÓK

Az ipari ökológiai számára a vegyiparban az egyik legnagyobb problémát a technológiai hulladékvizek jelentik. A technológiai hulladékvizek két csoportba oszthatók: bemeneti vizekre (pl. vízkezelés, vízelőkészítés) és kimeneti vizekre, az ún. technológiai hulladékvizekre. Munkánkban az utóbbival foglalkozunk.

A környezeti fenntarthatóság szempontjából az ártalmatlanító hulladékgazdálkodási eljárások (égetés és lerakás) vagy nem olcsók, vagy nem hatékonyak, ráadásul a természetes környezetünkbe juttatjuk vissza a vegyi anyagokat. Így a hierarchiában felettük álló eszközökből célszerű felállítani a hulladékkezelési stratégiánkat.



1. ábra. Hulladékkezelés hierarchia-diagram, saját szerkesztés (2008/98/EK, 2008; OHT-II., 2009)

Az 1. ábrán felvázolt általános elvű integrált hulladékkezelési hierarchiát tanulmányozva az egyes szinteknél a hulladék oldószerek esetén az alábbi kérdésekre célszerű a válaszokat megtalálni.

**Megelőzés.** Kell-e egyáltalán szerves oldószer?

Ha a megelőzés nem eredményes az ipari ökológia elveit alkalmazzuk. Ezek a következők.

**Minimalizálás.** Ha igen, a mennyisége csökkenthető-e a művelet optimalizálásával? Az eredetileg tervezett oldószer helyettesíthető-e:

- hatékonyabb oldószerrel, melyből a fajlagos kevesebb;
- szelektívebb oldószerrel, melyből a hulladékba kerülő kevesebb;
- kevésbé illékony oldószerrel, melynek levegőbe kerülő része kevesebb.

Az első 3 pont megvalósíthatósága értelemszerűen technológia, illetve oldószer specifikus kérdéskör. Itt konkrétan az adott gyártási folyamatot kell részletesen kielemezni és beavatkozni, amennyiben lehetséges.

Ha az oldószerváltásra nincs mód, hogyan és milyen áron lehetséges a melléktermékbe, hulladékba kerülő oldószert kinyerni és

- az eredeti technológiába visszaforgatni, így kevesebb új oldószert kell felhasználni (*Újbóli felhasználás*);
- más területen felhasználni, amennyiben nem felel meg a tisztasági követelményeknek, előírásoknak (*Anyagában történő felhasználás*).

Ebben a pontban már nem sikerült a megelőzés és a minimalizálás eszközeit alkalmazni. Azonban ezen a szinten is van még számos lehetőségünk. Igazoltan a hatékony megoldások közé tartoznak az anyagátadási eljárások: abszorpció, extrakció, membránműveletek, desztilláció, illetve ezek kombinációi (hibrid műveletek) (Lucia és Finger, 2003; Dursun és Sengul, 2006; Pinto et al., 2005; Masango, 2005).

**Energetikai hasznosítás.** Amennyiben anyagában nem hasznosítható, akkor a szennyező komponensek koncentrációjával csökkenthető a hulladék mennyisége. Energetikai hasznosításról akkor beszélünk, amikor az égetés során hasznosítjuk a keletkező hőt. Az égetéskor fontos szempont a fűtőérték, illetve a nedvességtartalom is (3/2002. (II. 22.) KöM rendelet).

**Ártalmatlanítás.** Minden égetés esetében keletkeznek káros melléktermékek, amiket ártalmatlanítani kell. A szilárd égési maradékokat (pernye és salak) lerakóba kell szállítani. Hasznosításukat a jogszabályi előírások korlátozzák, mivel jelen esetben veszélyes hulladéknak minősülnek (98/2001. (VI. 15.) Korm. rendelet).

Az ismertetett hulladékkezelési stratégiában a környezetvédelem a vezérelv. Ahhoz, hogy a társadalmi és a gazdasági vetületeket is beépítsük, életciklus elemzés készítésére van szükség. Benkő és munkatársai (2006) egy négykomponensű erősen nemideális elegy elválasztását vizsgálták, két oldószert visszanyerési struktúrát (extraktív heterogén azeotrop desztilláció (Szanyi, 2005) - EHAD - és turner vágásos) és a hulladék égetését hasonlították össze. A gazdaságossági számítások szerint az oldószert visszanyerési struktúrák jobb eredményt adnak, mint az égetés. A problémát megvizsgálták környezeti szempontok alapján is, melynél a legjobb struktúra az EHAD-alapú kezelés volt, amit az égetés és a turner vágásos módszer követett. Ez a példa is azt mutatja, hogy olyan regenerálási módszerek, struktúrák kidolgozására kell törekedni, melyek megfelelnek a gazdasági és a környezeti szempontoknak is.

Célszerű az emisszióhoz képest a lehető legközelebbi ponton orvosolni a problémát, mivel ahogy a bevezetőben utaltunk rá, ezeket a szennyvizeket nem kezelhetjük hagyományos úton. A technológiát - jelen esetben a kolonnát - megépíthetjük a gyárban, vagy a közelében, melyre számos működő ipari példa is van.

## **A FINOMKÉMIAI IPAR HULLADÉKVIZEINEK FŐ JELLEMZŐI**

A szennyező anyagok változatossága jellemző a vegyipari hulladékvizekre, amelyek rendszerint nem semleges kémhatásúak, ezért azokat kezelni kell. Ismeretes, hogy a gyártásnál a különböző alapanyagok átalakulása során a folyamatok sohasem teljesek (olyan értelemben, hogy a kiindulási anyagok 100%-ig átalakulnak végtermékké), hanem az átalakulás csupán bizonyos százalékig megy végbe, számos melléktermék keletkezése mellett. Ily módon a keletkező szennyvizekben a melléktermék mellett megtalálhatók a kiindulási anyagok és a végtermékek is, mint a szennyvíz komponensei. Sok esetben a finomkémiai hulladékvizek tartalmazhatnak katalizátoranyagokat, emulzifikátorokat és egyéb komponenseket is.

Fentiekből már következik, hogy ezek a szennyvizek jelentős mértékben eltérnek a kommunális szennyvizektől, sőt más ipari eredetű szennyvizektől is, elsősorban amiatt, hogy nagyobb mértékben tartalmaznak biológiailag le nem bontható komponenseket. Az organikus eredetű szennyező anyagokat gyakran molekulárisan diszpergált formában tartalmazzák, szemben például a kommunális szennyvizekkel, amelyekben a szerves szennyezés 60%-a körüli érték kolloidális formában van jelen, ami a destabilizálást és a flokkulálást megkönnyíti.

Az ilyen szennyvizek kezelése során kétirányú törekvés mutatkozik. Egyrészt törekedni kell arra, hogy a vízbe minél kevesebb biológiailag le nem bontható szennyezőanyag jusson, ill. az ilyen komponenseket fizikai vagy kémiai kezeléssel minél nagyobb hatásokkal eltávolítsuk, mielőtt a biológiai kezelésre sor kerülhetne. A másik irányú törekvés, hogy a biológiai tisztításnál minél nagyobb KOI-eltávolítást biztosítsunk még az esetben is, ha mennyiségi és minőségi ingadozások mutatkoznak a szennyvíz összetételében. A szakterületre vonatkozó BREF a vegyipari szennyvizek esetén legfontosabb célnak a 90%-os KOI eltávolítás elérését tűzi ki (IPPC Ref. Doc., 2003a).

A szennyezett oldószerek egy része különböző kezelési eljárással regenerálható, azonban az ide vonatkozó gyógyszerkönyvi előírások korlátozzák a visszaforgatás, az újrafelhasználás lehetőségét. Az esetek egy részében a többszörösen regenerált oldószer más iparágban még használható. A gyakorlatban azonban nem jellemző az iparágak közötti oldószertadás. Ennek oka az, hogy a regenerált, újrahasznosított alap-

---

Mizsei Péter, Tóth András József

anyagok minősége hullámzó, a szennyeződések akadályozzák a minőség folyamatos fenntarthatóságát.

Ha ezek a technológiai hulladékvizek bejutnak a felszíni vizekbe, megváltoztatják az áramlási viszonyokat, a morfológiát, sőt élőhelyeket is eltüntethetnek. Megmérgezik a folyó élővilágát, továbbá hőszennyezést is okozhatnak. A felmelegedés következtében a víz oxigéntartalma csökken, az aerob szervezetek károsodnak, számuk jelentősen csökkenhet, hiszen az oxigénhiány az anaerob lebontási folyamatoknak kedvez, ami a biológiai egyensúly felbomlásához vezet (Lapara et al., 2001). Egyes melegkedvelő algafajok is nagyobb mértékben elszaporodhatnak, ezek a vizek szervesanyag-tartalomban gazdagabbak lesznek, ami eutrofizálódáshoz vezethet.

## A TECHNOLÓGIAI HULLADÉKVIZEK KEZELÉSI MÓDSZEREI

### Fiziko-kémiai módszerek

A technológiai hulladékvizek tisztítására alkalmazható számos fiziko-kémiai módszer, melyek elsősorban szerves oldószerek eltávolítására, valamint a kémiai oxigénigény csökkentésére alkalmazhatók (Koczka és Mizsey, 2010). Ezen módszerek kiválasztása számos tényező függvénye, ilyenek például:

- a technológiai hulladékvizek összetétele, illetve az eltávolítandó szennyezések;
- környezetvédelmi előírások;
- gazdaságossági paraméterek;
- helyi adottságok.

Ezek a fontosabb fiziko-kémiai módszerek:

- ◇ Adszorpció (Koczka, 2009)
- ◇ Ioncserés műveletek (Koczka, 2009)
- ◇ Extrakció (Koczka, 2009)
- ◇ Bepárlás (Koczka és Mizsey, 2010)
- ◇ Nedves oxidáció (Levec és Pintar, 2007)
- ◇ Rektifikálás (Koczka és Mizsey, 2010; Koczka, 2009; <http://distillation.atw.hu>; Szanyi, 2005; Gmehling et al., 1994; Gryta et al., 2006)
- ◇ Membránműveletek, membránszűrés, pervaporáció (Baker, 2006; Rautenbach és Albrecht, 1989; Garcia, 2007; Cséfalvay et al., 2007a; Cséfalvay et al., 2008b)
- ◇ Égetés (IPPC Ref. Doc., 2006b; [www.sarpi.hu](http://www.sarpi.hu)).

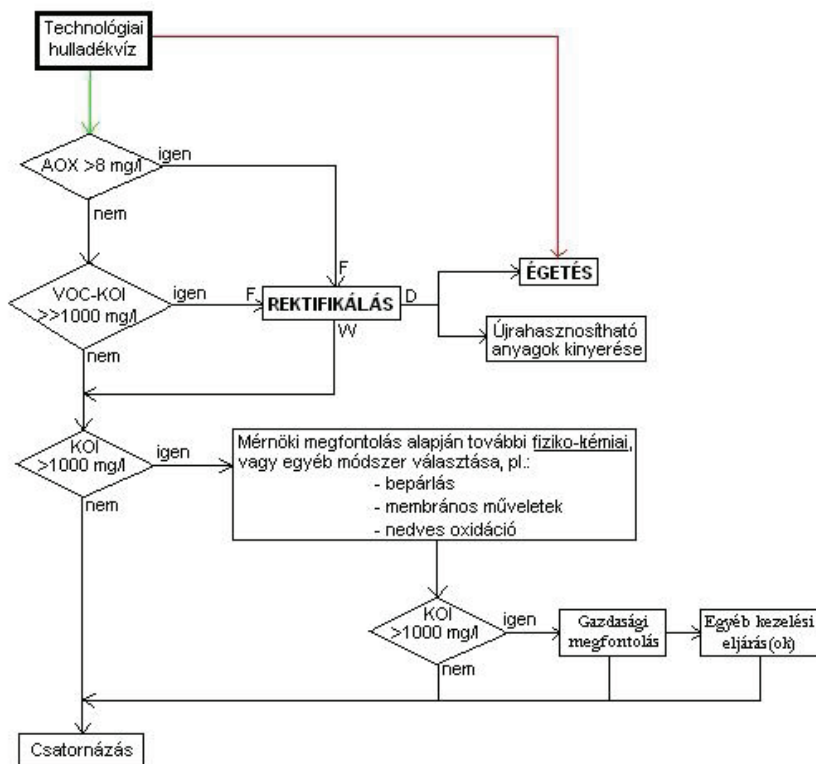
---

*Ipari ökológiai elvek alkalmazása technológiai hulladékvizek fiziko-kémiai módszerekkel történő kezelésénél*

## TECHNOLÓGIAI HULLADÉKVÍZ KEZELÉSI STRATÉGIA – KIDOLGOZOTT MÓDSZERTAN

A kidolgozott stratégia (Mizsey P et al., 2008) követi a fenntarthatóság elvét, mely szerint a hulladékvizekben lévő értékes anyagok kinyerését kell elsődleges célnak tekinteni. Így az utolsó lépés a csatornába engedés. Fontos koncepció a technológia kiválasztásánál az, hogy a csatornába engedés kritériumainak megfelelő tulajdonságú legyen a hulladékvíz. Az ide vonatkozó határértékek a 28/2004. (XII. 25.) KvVM rendeletben találhatók meg.

A 2. ábrán a piros nyíl az ártalmatlanítás (jelen esetben az égetés) irányába mutat, a zöld pedig az alternatív fiziko-kémiai módszerek felé.



2. ábra. Stratégia technológiai hulladékvíz-kezelő módszerek alkalmazására (Forrás: Koczka, 2009; Tóth, 2011)

Jelölések:

- „F” – betáplálás;
- „D” – desztillátum/fejtermék;
- „W” – üst/fenektermék.

Mizsei Péter, Tóth András József



Először el kell dönteni a meglévő adatok alapján, hogy a feldolgozandó hulladékvíz tartalmaz-e határérték feletti AOX-értéket okozó komponenseket, amennyiben igen, és azok illékonyak, akkor célszerű rektifikálni. A rektifikálást követően szükséges a desztillátum vizsgálata, mert koncentráltan tartalmaz illékony oldószereket, amelyeket esetleg újra fel lehet használni. Amennyiben a fejtermék összetétele nem megfelelő a hasznosítás szempontjából, akkor ártalmatlanítani kell. Itt viszont a sokkal kevesebb víztartalom miatt az égetés jóval gazdaságosabb, mint a nyers és híg hulladékvíz esetében.

Ha a feldolgozandó hulladékvíz AOX-értéke határérték alatti, úgy célszerű annak KOI-értékét megvizsgálni. Ha az elegy sok illékony oldószert tartalmaz, akkor érdemes azt rektifikálni. Rektifikálással a fenéktermék illékony oldószertartalma jelentősen lecsökkenthető. Ekkor célszerű a fenéktermék KOI-értékét ismét megvizsgálni.

Ha a hulladékvíz KOI- és AOX-értéke megfelel a környezetvédelmi előírásoknak, akkor csatornázható. Amennyiben nem, akkor mérnöki megfontolások alapján a nem illékony anyagokat el kell távolítani az elegyből, melyre az előző alfejezetben közölt alternatívák alkalmasak.

A fiziko-kémiai műveletek után ismét meg kell vizsgálni, hogy a hulladékvíz már csatornázható-e. Amennyiben még mindig nem felel meg a kritériumoknak, akkor gazdasági megfontolások alapján kell dönteni egyéb kezelési eljárások alkalmazásának szándékáról. A környezetvédelmi bírságtételek nagyságát kell összehasonlítani a tisztítási technológia árával (Koczka, 2009).

Az ipari ökológia elveit követve törekedni kell a 2. ábrán látható „újrahasznosítás” blokk elérésére, és esetünkben el kell kerülni a csatornázást.

## FIZIKO-KÉMIAI MÓDSZEREK A GYAKORLATBAN

Az 1. táblázatban különböző gyógyszergyári hulladékvíz összetétele és fizikai-kémiai jellemzői találhatók. Itt adjuk meg az analitikai módszereket: az illékony komponenseket gázkromatográffal, a víztartalmat pedig Karl-Fischer titrálással határoztuk meg. A KOI-elemzést az ISO 6060-as magyar szabvány szerint, az AOX-mérést pedig az ISO 9562-es alapján végeztük.

1. táblázat. Gyakorlati hulladékvizek

Minta	Sűrűség [g/cm <sup>3</sup> ]	pH	Sz.a. [m/m%]	Sz. komp. [m/m%]	KOI [mg/l]	AOX [mg/l]	Keletke- zés [t/év]	E-faktor
I.	1,01	6,9	0,66	0,21 Aceton 0,44 DKM 0,42 MeOH	12 400	7 850	792	220
II.	0,97	5,8	0,23	15,7 EtOH	298 000	-	648	270
III.	1,02	5,5	9,31	26,2 MeOH	238 000	-	96	40
IV.	1,01	7,0	0,00	3,14 EtAc 0,76 EtOH	40 000	-	26	26
V.	0,97	7,0	0,70	0,42 DKM 7,92 EtOH 0,16 MeOH	51 000	2 360	1 440	230

**Jelölések:** „sz. a.” - szárazanyag; „sz. komp.” - szennyező komponens; „DKM” - diklórmétán; „EtOH” - etanol; „MeOH” - metanol; „EtAc” - etil-acetát.

Az 1. táblázat adatait tanulmányozva látható, hogy a nagyon magas KOI- és AOX-tartalom miatt a csatornába engedés komoly környezeti problémával jár mindegyik hulladékvíz esetében. A fizetendő bírság tétele is nagyon jelentős, az égetéssel történő ártalmatlanítás szintén drága, mert nagy a víztartalmuk a mintáknak. Így egy alternatív, olcsóbb megoldást kell találni.

## Rektifikálás

A fiziko-kémiai módszereknél felsorolt technológiákat és a hulladékvizek komponenseinek tulajdonságait tanulmányozva a feladat megoldásának a rektifikálást választottuk. Az illékony kémiai oxigénigény (VOC-KOI) dűsíthető a fejtermékben (Koczka és Mizsey, 2010).

A sokféle hulladékvizet nem célszerű a kísérleti stádiumban összekeverni, mert nem lehet később megállapítani, hogy melyikük a kritikus, azaz a legnehezebben tisztítható, és melyik az, amelyik problémát okoz a rektifikálás során, pl. eltömődéseket okoz, korróziós jelenségek lépnek fel.

A rektifikálást szakaszos és folyamatos üzemmódban is lehet végezni. Ennek kiválasztásakor két szempontot kell figyelembe venni: a feldolgozandó anyagmennyiséget és azt, hogy szükség van-e szegényítő oszloprészre.

A szakaszos desztilláció kis anyagmennyiségek szétválasztása alkalmas és akkor, ha a betáplálás jellemzői gyakran változnak. Az ilyen esetekben ugyanis a szakaszos desztilláció eredményesebben alkalmazható a folyamatos desztillációnál. Szakaszos desztillációt végezhetünk úgy, hogy az oszlop teljes egésze dúsító/rektifikáló feladatot végez vagy úgy, hogy szegényítést/sztrippelést végez. Ez más oszlopelrendezést kíván. A folyamatos rektifikálásnak megvan az az előnye, hogy az oszlop közepén történő betáplálás esetén a dúsító szekció mellett egy szegényítő szekció is segíti az elválasztást.

Mivel a gyárban nagy mennyiségben keletkezik mindegyik hulladék-víz és szükség van szegényítő oszloprészre is, ezért célszerű folyamatos üzemű rektifikáló oszlop tervezése és ennek előzetes kísérleti vizsgálata. Így a már meglévő szakaszos rektifikációs eredményeket felhasználva a folyamatos üzemű rektifikálás megvalósíthatóságának vizsgálatát tűztük ki.

A desztillátumban érdemes jelentősen dúsítani a szennyező komponenseket, mert így a kisebb víztartalom miatt olcsóbb lesz égetés. A fenéktermékben halogéntartalmú hulladékvizeknél (I. és V.) az AOX-értéket a határérték alá (8 ppm) kell csökkentenünk, ami régebbi esettanulmányok alapján elérhető célnak látszik (Koczka és Mizsey, 2010). Látva az V. hulladékvíz mintánál a nagyon magas KOI-értékeket, vélhetően a fenéktermék egyik esetben sem csökkenthető az 1 000 ppm-es határérték alá, ezért még a rektifikálás előtt érdemes további fizikokémiai kezelési módszere(ke)n gondolkodni. Elvileg a KOI-t tovább csökkenthetjük membránszeparáció alkalmazásával. Ilyenkor próbáljuk meg elérni a lehető legdrasztikusabb szegényítést, mert kímélnünk kell a szennyezésre rendkívül érzékeny membránt (Koczka, 2009).

## Laboratóriumi kísérletek

A laboratóriumi desztillációs kísérleteket egy 1,2 m magasságú 4 cm belső átmérőjű, 6 mm-es átmérőjű üveg Raschig-gyűrűkkel töltött oszlopon végeztük. A kísérleti berendezés a 4. ábrán látható.

Az oszlop elméleti tányérszáma, metanol-víz eleggyel mérve, 9-nek adódott. A hulladékvíz betáplálását egy szivattyúval oldottuk meg, a betáplált oldatot nem melegítettük elő. Az oszlop melegítését egy 1 kW-s névleges teljesítményű elektromos fűtőlappal szabályoztuk.

A kísérletek előtt számítógépes szimulációt végeztünk a ChemCAD 6. 2. 0. szoftverrel, hogy lecsökkentsük a szükséges kísérletek számát. Az optimális refluxarányt, betáplálást és az üstelvételt határoztuk meg a kísérletileg kimért fűtőteltelisémmel összevetve.

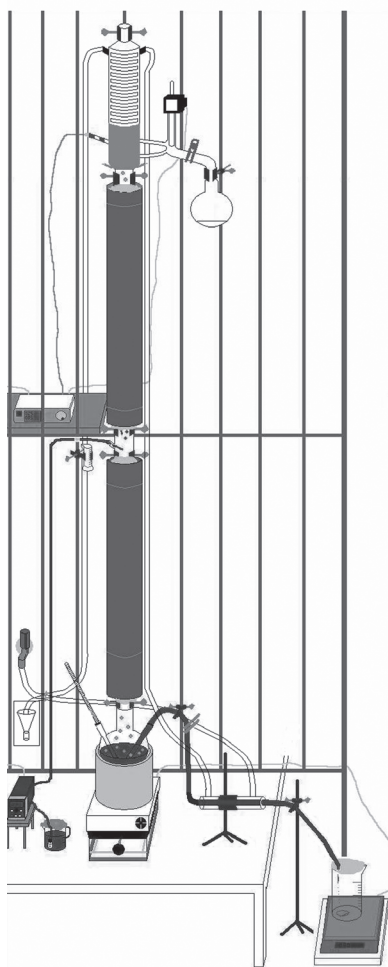
A kísérletek eredményei a 2. és 3. táblázatban láthatóak.

---

*Ipari ökológiai elvek alkalmazása technológiai hulladékvizek fiziko-kémiai módszerekkel történő kezelésénél*

### Félüzemi kísérletek

A halogéntartalmú hulladékvizekkel (I. és V.) félüzemi kísérleteket is végeztünk, ahol a fűtést is optimalizáltuk. Ezeket a kísérleteket egy 50 mm belső átmérőjű, Sulzer Mellapak 750 típusú rendezett töltettel töltött, 3 m magas kolonnán végeztük (5. ábra). Az oszlop elválasztóképességét etanol-víz elegy rektifikálásával állapítottuk meg, ami megfelelt 14 elméleti tányérnak. Az oszlop fűtése 2 bar abszolút nyomású direkt fűtőgőz bevezetésével történt.



3. ábra. A kísérleti rektifikáló oszlop sematikus felépítése  
(Forrás: Tóth, 2011)

Mizsei Péter, Tóth András József

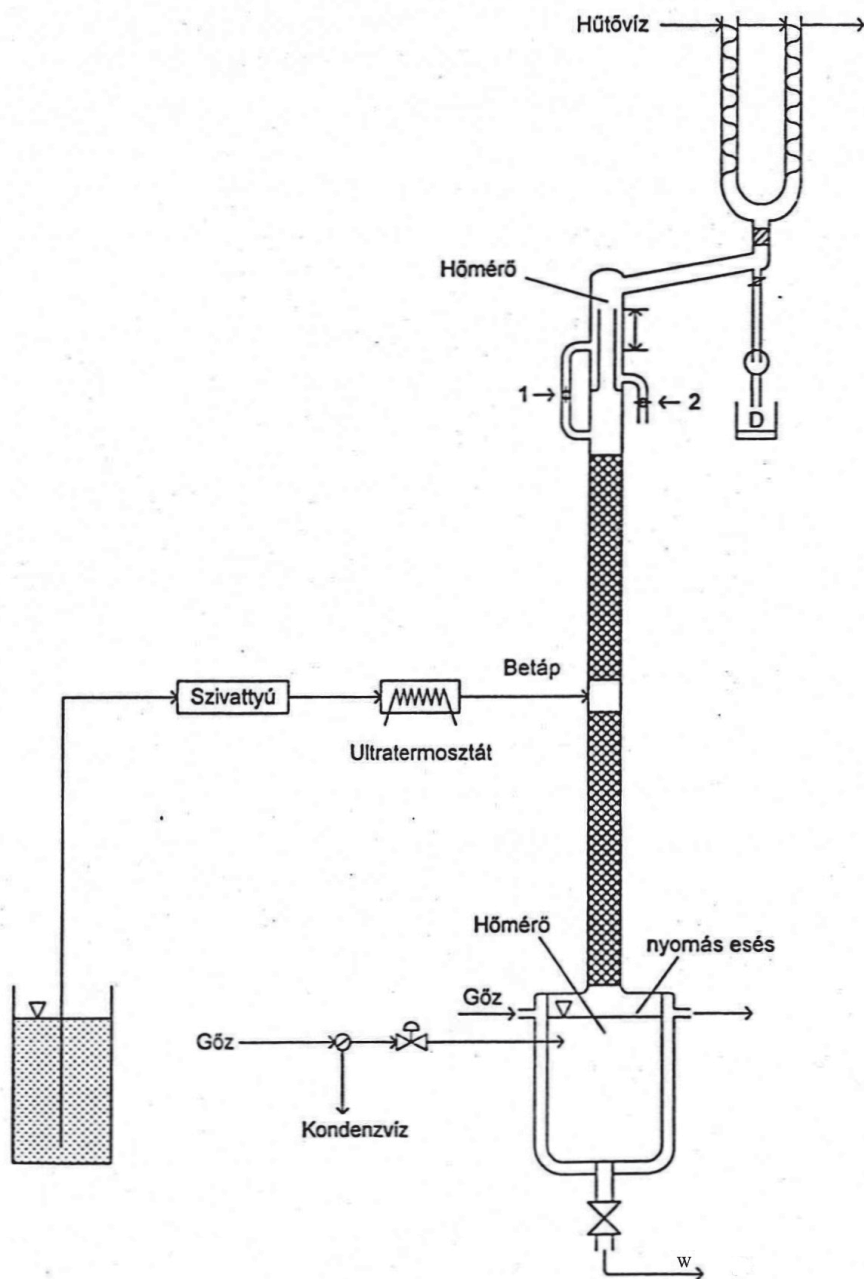
2. táblázat. A rektifikációs kísérletek eredményei

Minta	R	D		D/F arány	W	
		Sz. komp. [m/m%]	T [0C]		Sz. komp. [m/m%]	AOX [ppm]
I.	10	65,3	87,3	0,01	0,14	2
II.	4	75,6	83,2	0,19	ny.	-
III.	4	99,8	64,8	0,26	ny.	-
IV.	10	11,9	93,5	0,26	0,06	-
V.	10	94,1	76,5	0,07	0,32	8,5E-03

Jelölések: „R” – refluxarány; „ny” – nyomokban

3. táblázat. A rektifikálás KOI-csökkentő hatása

Minta	KOI [mgO <sub>2</sub> /l]		
	F	W	Csökkentés [%]
I.	12 400	3 800	69
II.	298 000	22 000	93
III.	238 000	11 000	95
IV.	40 000	3 700	91
V.	51 000	8 900	83



4. ábra. A félüzemi rektifikáló oszlop sematikus felépítése  
(Forrás: Tóth, 2011)

Mizsei Péter, Tóth András József

A heteroazeotropot tartalmazó mintáknál (I., IV. és V.) a dűsítást és egyúttal a stacioner állapotot eredményező beállítások megtalálása nehéz feladat volt. A IV.-es mintánál a szimuláció alapján 10-es reflux lett volna az optimális, azonban csak 20-as feletti értéknél tapasztaltunk komolyabb dűsulást, ami újfent tanúsítja azt, hogy a számítógépes szoftverek csak segítik a munkánkat, vagyis fontos a számításainkat kísérletekkel ellenőrizni. A III.-as számú mintánál komolyabb lerakódást tapasztaltunk az üstnél, ami szintén igazolja a kísérleti munka végzésének szükségességét.

A legfontosabb célt, vagyis a drasztikus KOI-csökkentést minden hulladékviznél sikerült elérnünk. A fenékterméket azonban további kezelés alá kell vetni, mert ott a KOI még a határérték felett volt. Ezzel ellentétben elmondható, hogy az AOX-et a határérték alá csökkentettük.

### **Rektifikáló oszlop tervezése**

A laboratóriumi kísérletek elvégzése után a félüzemi kísérletek eredményeit felhasználva tervezhetünk ipari berendezést. A rektifikáló oszlop tervezését úgy célszerű elvégezni, hogy egy kolonna elegendő legyen több víz feldolgozására, azaz az üzemnek ne kelljen minden egyes hulladékvizre külön berendezést építeni. Ezért ha a kolonna méreteit rögzítjük, melyhez a betáplálás helyét is hozzávesszük, akkor a refluxarány és a D/F arány helyes megválasztásával a kívánt tisztítást elérhetjük.

A rektifikálás energiaszükségletét jelentősen csökkenthetjük a hulladékvizek tisztításánál, ha a kolonnából távozó forró üstmaradékkal előmelegítjük a betáplálást. A rektifikálás további különlegessége, hogy mivel hulladékvízzel dolgozunk, ezért nem kell az oszlophoz külön üstöt tervezni, direkt vízgőzbeűvatást lehet alkalmazni. Ebben az esetben a lekondenzálódó fűtőgőz hígító hatására tovább csökkenthető a fenéktermékben a KOI és az AOX.

Az egyes hulladékvizek rektifikálásánál képződhet kétfázisú fejtermék is, de a reflux visszavezetésénél nem célszerű ezzel külön foglalkozni, hiszen az elválasztás így is kellően jól működik, másrészt a rektifikáló kolonna üzemeltetése bonyolódna ezzel. Ugyanakkor üzemi tapasztalatok azt is mutatják, hogy sokszor a rektifikálható hulladékvizeket összekeverik, így célszerűbb a minél egyszerűbb üzemmenet felé törekedni (Koczka, 2009; Tóth, 2011).

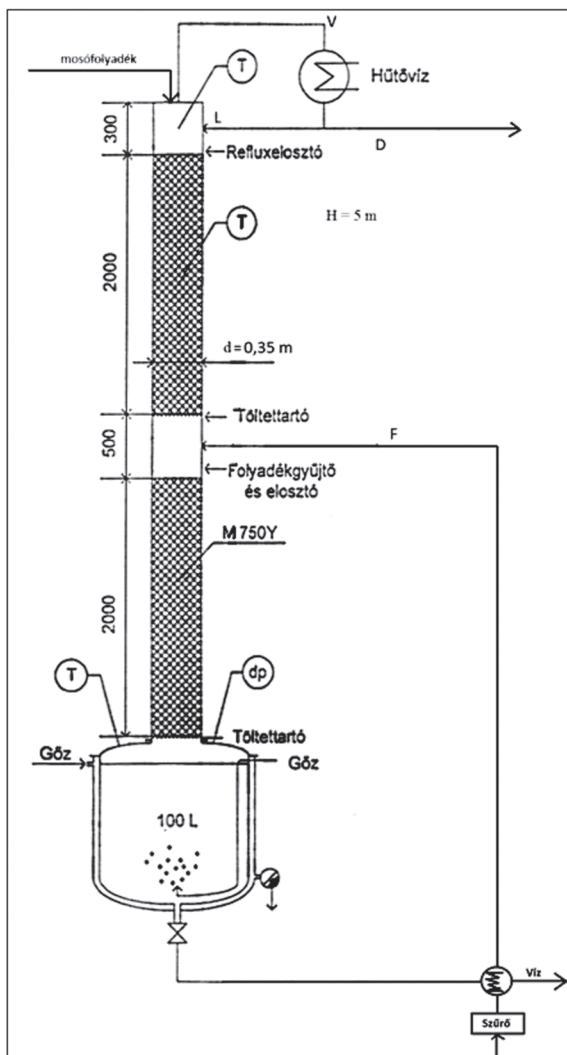
A fenti megfontolásokat követve az előzetes kísérletek alapján egy 17 elméleti tányéros, rendezett töltetes, közébetáplálásos rektifikáló oszlopot terveztünk (5. ábra) (Sattler, 1977). Ha hosszabb üzemeltetés alatt a tölteten kiválás jelentkezne, akkor annak eltávolítására célszerű a fejtermékként kapott oldószert az üstbe tölteni és annak rektifikálásával az oszlopot lemosni. Ennek kivitelezésére a rektifikáló oszlop üstjére a

---

*Ipari ökológiai elvek alkalmazása technológiai hulladékvizek fiziko-kémiai módszerekkel történő kezelésénél*

direkt gőzfűtés mellett a köpenyfűtés megépítését is javasoltuk.

Az oszlop időközben meg is valósult és az elvárásoknak megfelelően üzemel, sőt újabb tervezések és megvalósulások is történtek, melyek igazolják az itt bemutatott elvek és módszer iránti gyakorlati igényt.

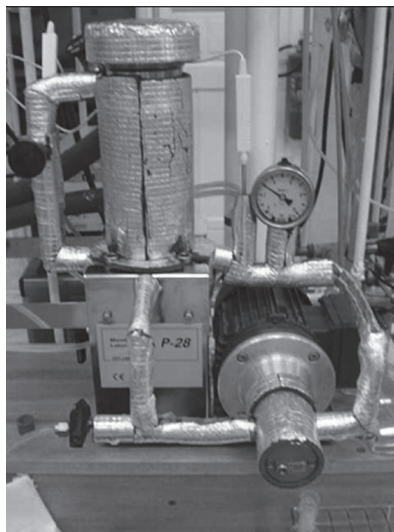


5. ábra. A tervezett rektifikáló oszlop sematikus felépítése  
(Forrás: Tóth, 2011)

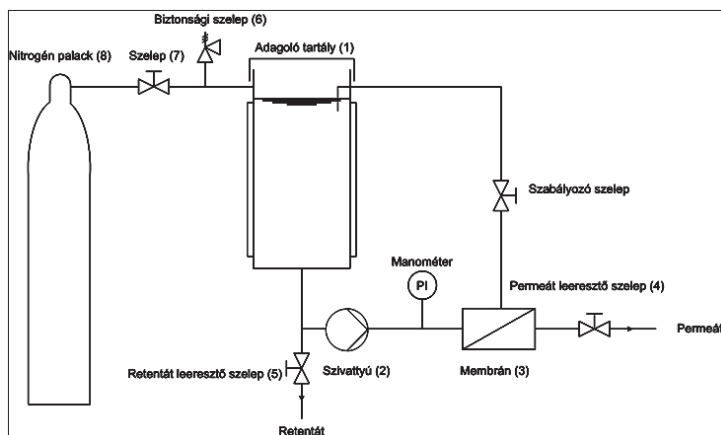


## Membránművelet

A nem halogéntartalmú (II., III. és IV.) hulladékvizeknél a fenéktér-mék KOI-értékének további csökkentése céljából membránszűrési kísérleteket végeztünk a CM-CELFA Membrantechnik AG P-28-as típusú készülékkel (6. ábra). Ultra- és nanoszűréssel, illetve fordított ozmózissal próbálkoztunk.



6. ábra. CM-CELFA Membrantechnik AG P-28-as típusú készülék fotója (Forrás: Cséfalvay, 2009)



7. ábra. A CM-CELFA Membrantechnik AG P-28-as típusú készülék sematikus felépítése (Forrás: Nagy, 2010)

*Ipari ökológiai elvek alkalmazása technológiai hulladékvizek fiziko-kémiai módszerekkel történő kezelésénél*

A készülékbe helyezett membrán 75 mm átmérőjű körlap, amely porózus szinterelt korongra fekszik fel, az aktív felület 28 cm<sup>2</sup>. A készülékben a folyadék a membrán fölötti kanyargós csatornában halad, és így keresztirányú szűrés jön létre. A készülék tartálya 500 cm<sup>3</sup>-es. A membrán felülete és a tartály között állandó cirkulációt fogaskerék szivattyú végezte. Ultratermosztát biztosította az állandó hőmérsékletet, amely a tartály fűtőköpenyében keringtette a hűtővizet. Két hőmérőt alkalmaztunk: egyik a membrán előtti, másik a membrán utáni folyadék hőmérsékletét mérte. A membránkészülék tartálya légmentesen zárt, így benne állandó, a légkörinél nagyobb nyomás volt. A szűréshez szükséges nyomáskülönbséget nitrogéngázzal hoztuk létre. A mérések során 10-30 bar betáplálás oldali nyomást tartottuk.

A készülék tárolótartályába ismert mennyiségű oldatot öntöttünk. A membránon áthaladó folyadék mennyiségét mértük az idő függvényében. Minden új membrán esetén a hulladékvíz szűrése előtt és után desztillált vizes mérést végeztünk, hogy a fluxus értékekből következtetni tudjunk a membrán és a minta kölcsönhatására. A membrán eltömődött, ha a második desztillált vizes mérésnél kisebb fluxust mérünk, illetve átszakadt, ha nagyobb. Megmértük a szűrletben a KOI-t, eredményeink a 4. táblázatban olvashatóak.

4. táblázat. A membránszűrés KOI-csökkentő hatása

Minta	KOI [mgO <sub>2</sub> /l]			
	F	W	W-NF	W-RO
II.	298000	22000	16600	3800
III.	238000	11000	9600	-
IV.	40000	3700	1030	-

Jelölések: „NF” – nanoszűrés; „RO” – fordított ozmózis.

Ultraszűrés hatására nem csökkent a KOI, ezeket a kísérleteket fel sem tüntettük a táblázatban. Nanoszűrést (NF) végezve a IV.-es mintánál a határértéket el tudtuk érni. Jelentősebb csökkenést fordított ozmózist (RO) alkalmazva értünk el. Összegezve elmondható, hogy olyan esetekben éri meg membránszűréssel kezelni a fenékterméket, amikor a kémiai oxigénigény közel van a határértékhez, illetve nem tapasztalunk jelentős lerakódást és eltömődést.

Azonban mielőtt az adott technológia, jelen esetben a rektifikálás (és esetleg membránművelet) alkalmazásáról döntenénk, a beruházási és üzemeltetési költségeken túl, fontos kiszámolnunk a szennyvízdíjakat is.

## SZENNYVÍZDÍJ SZÁMÍTÁSA

A nyers hulladékvizet, vagy a rektifikálás fenéktermékét engedhetik a közcsontrnába, így ezeknek az éves anyagáramaival számoltunk.

A szennyvíz elvezetéséért, vagyis a csatorna használatért fizetni kell. A szennyvízdíj, vagy csatornahasználati díj több részből tevődik össze: szennyvízelvezetési díj + vízterhelési díj + áfa. A 2012-re megállapított bruttó csatornahasználati díj: 423,67 Ft/m<sup>3</sup> (FCSM Zrt., 2012). A szennyvízelvezetési díj a fogyasztó által a közcsontrnába bebocsátott szennyvíz elvezetéséért és kezeléséért fizetendő szolgáltatási díj. A vízterhelési díj pedig egy ún. 'ökoadó' (környezetvédelmi adó). Az éves csatornahasználati díj [CSHD] az egyes hulladékvizeknél:

5. táblázat. Csatornahasználati díjak

Minta	CSHD [ezerFt/év]	
	F	W
I.	332	309
II.	283	222
III.	40	30
IV.	11	8
V.	629	561

Először meg kell keresni a közcsontrnába bocsátható szennyvizeknél a jelen esetben szóba jövő összes jellemző küszöbértékét a 28/2004. (XII. 25.) KvVM rendelet 4. számú mellékletét felhasználva. A rendeletekből kigyűjtött határértékeket és fajlagos bírságtételeket tartalmazza a 6. táblázat (28/2004. (XII. 25.) KvVM rendelet).

6. táblázat. Határértékek és fajlagos bírságtételek (k) (28/2004. (XII. 25.) KvVM rendelet; 220/2004. (VII. 21.) Korm. rendelet)

Paraméter	Határérték (28/2004.)	k [Ft/kg] (220/2004.)
KOI [mg/l]	1000	140
AOX [mg/l]	8	140000
pH	6,5 alatt; 10 felett	700
Összes só [mg/l]	2500	140

*Ipari ökológiai elvek alkalmazása technológiai hulladékvizek fiziko-kémiai módszerekkel történő kezelésénél*

Az 1. táblázatot tanulmányozva négy nem megfelelő paramétert találtunk a nyers hulladékvizekben: a KOI-t, az AOX-et, a pH-t és az oldott sótartalmat. A fenéktermékben - az AOX-el ellentétben - nincs egyik esetben sem a határérték alatt a KOI. A sótartalmat és pH-t nem vetjük bele a bírságszámításokba, csak a KOI és az AOX túllépés bírságát számoltuk, mivel a gyárban szűrik és semlegesítik ezeket a hulladékvizeket. A 7. táblázat tartalmazza a fizetendő bírságokat.

7. táblázat. Bírságok

Minta	Bírság [millió Ft/év]	
	F	W
I.	107615	0,29
II.	27,78	1,54
III.	3,12	0,10
IV.	0,14	0,01
V.	61114	1,47

Az 6. táblázatból látható, hogy mennyire tetemes a nyers hulladékvizek után fizetendő KOI-bírság. A halogén tartalmú mintáknál összegeztük az AOX-et (az I.-esnél 107613 millió Ft és az V.-ösnél: 61104 millió Ft) és a KOI-t (az I.-esnél: 1,25 millió Ft és az V.-ösnél: 10,39 millió Ft). A hatalmas AOX-bírságot látva megkerülhetetlen az égetés, vagy valamilyen alternatív fiziko-kémiai tisztítási technológia alkalmazása, ugyanis anyagi csőd lenne a csatornába engedni a nyers hulladékvizet.

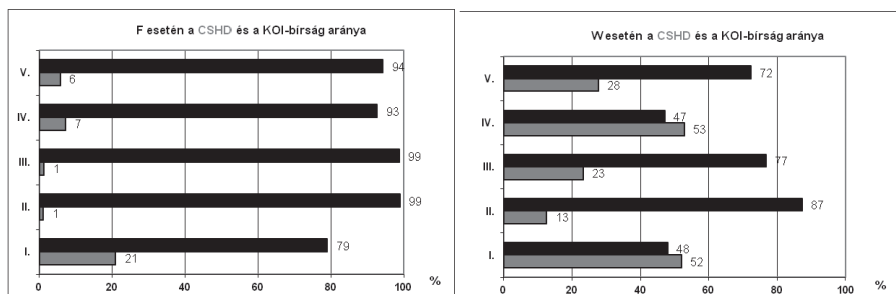
Összeadva a csatornahasználati díjakat (5. táblázat) és a bírságokat (7. táblázat) megkapjuk a tényleges szennyvízdíjakat:

8. táblázat. Szennyvízdíjak

Minta	Szennyvízdíj [millió Ft/év]		
	F	W	Csökkentés [%]
I.	107616	0,59	99,999
II.	28,06	1,77	94
III.	3,16	0,13	96
IV.	0,15	0,02	90
V.	61115	2,03	99,997

A 3. táblázat tanulságai megjelennek értelemszerűen a szennyvízdi-jakban is. A 8. táblázat és tanúsítja a technológia költség szempontú hatékonyságát. Lényeges megemlíteni azt, hogy ha rektifikálunk, akkor akár 90%-al is csökkenthető a szennyvízdíj.

A 8. ábrán látható, hogy mennyire nagy tételt tesz ki a KOI-bírság a szennyvízdíjban.



8. ábra. A csatornahasználati díjak és a KOI-bírságok összevetése

Gazdasági szempontból is érdemesnek találtuk tehát az elegyeket rektifikálással feldolgozni, mert jelentősen csökkenthetjük a bírságokat és a tervezett oszlop esetében a beruházás megtérülési ideje a számításaink szerint legfeljebb 2 év (Douglas, 1989; M&S Index, 2012).

## ÖSSZEFOGLALÁS

Az ipari ökológia hatékony eszköze a technológiai hulladékvizek fiziko-kémiai módszerekkel történő kezelése. Alkalmazásával lehetőség nyílik a hulladékvizekben lévő értékes anyagok visszanyerésére, melyek égetés vagy biológiai lebontás esetén elvesznek. Ez a megoldás az egyre nagyobb hangsúlyt képviselő fenntartható fejlődés érdekében a megfelelő hulladékgazdálkodás megvalósulása mindannyiunk érdeke. A megfelelő hulladékkezelési megoldások megállapításánál fontos a módszerek életciklus-elemzése is azért, hogy megtaláljuk a legmegfelelőbbet.

Jelen munkában igazoltan hatékony megoldási módszerekkel, a rektifikálással és a membránművelettel foglalkoztunk. Öt ipari hulladékoldószer-elegy példáján keresztül igazoltuk a rektifikálás ún. illékony kémiai oxigénigény (VOC-KOI) és AOX csökkentési képességét. Kiszámoltuk, hogy a gyógyszergyártó cégnek mindenképpen jobban megéri felállítani a kolonnát és tisztítani a hulladékvizet, mintha beleengedné a közcsatornába és kifizetné a bírságot; vagy a teljes mennyiséget elvinné égetni.

*Ipari ökológiai elvek alkalmazása technológiai hulladékvizek fiziko-kémiai módszerekkel történő kezelésénél*

Olyan esetekben érdemes megfontolni a membránszeparáció alkalmazását a fenéktermék kezelésére, ahol nincs a membránra nézve káros oldószer a hulladékvízben, a kémiai oxigénigény közel van a határértékhez és a kísérletek során nem tapasztalunk lerakódásokat, melyek a membrán megfelelő viselkedését meggátolják.

## **KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS**

Köszönjük az OTKA 76139-es számú projekt támogatását.

**FELHASZNÁLT IRODALOM**

- 3/2002. (II. 22.) KöM rendelet a hulladékok égetésének műszaki követelményeiről, működési feltételeiről és a hulladékégetés technológiai kibocsátási határértékeiről - [http://www.complex.hu/jr/gen/hjegy\\_doc.cgi?docid=A0200003.KOM](http://www.complex.hu/jr/gen/hjegy_doc.cgi?docid=A0200003.KOM) (2012.04.25)
- 28/2004. (XII. 25.) KvVM rendelet a vízszennyező anyagok kibocsátásaira vonatkozó határértékekről és alkalmazásuk egyes szabályairól - [http://www.complex.hu/jr/gen/hjegy\\_doc.cgi?docid=A0400028.KVV](http://www.complex.hu/jr/gen/hjegy_doc.cgi?docid=A0400028.KVV) (2012.04.04)
- 98/2001. (VI. 15.) Korm. rendelet a veszélyes hulladékkal kapcsolatos tevékenységek végzésének feltételeiről - [http://www.complex.hu/jr/gen/hjegy\\_doc.cgi?docid=A0100098.KOR](http://www.complex.hu/jr/gen/hjegy_doc.cgi?docid=A0100098.KOR) (2012.04.25)
- 98/2008/EK európai parlamenti és tanácsi irányelv a hulladékokról és egyes irányelvek hatályon kívül helyezéséről - [http://www.hoe.hu/document/jogszabalyok/eu/uj\\_hulladek\\_keretiranyelv.pdf](http://www.hoe.hu/document/jogszabalyok/eu/uj_hulladek_keretiranyelv.pdf) (2012.05.09)
- 220/2004. (VII. 21.) Korm. rendelet a felszíni vizek minősége védelmének szabályairól - [http://www.complex.hu/jr/gen/hjegy\\_doc.cgi?docid=A0400220.KOR](http://www.complex.hu/jr/gen/hjegy_doc.cgi?docid=A0400220.KOR) (2012.04.04)
- Baker R. W., 2006. *Membrane Technology and Applications*, John Wiley, Chichester.
- Belis-Bergouignan M.C., Oltra V., Jean M.S. 2004. *Trajectories towards clean technology: example of volatile organic compound emission reductions*, Ecological Economics. 48, 201-220.
- Benkő T., Szanyi Á., Mizsey P., Fonyó Zs. 2006. *Environmental and economic comparison of waste solvent treatment options*, Cent. Eur. J. Chem. 4 (1), 92-110.
- Cséfalvay E., Koczka K., Mizsey P. 2007. *Treatment of Pharmaceutical Waste Water by Hybrid Separation Processes*, European Congress of Chemical Engineering, Copenhagen 912.
- Cséfalvay E., Imre P., Mizsey P. 2008. *Applicability of Nanofiltration and Reverse Osmosis for the Treatment of Wastewater of Different Origin*, Cent. Eur. J. Chem. 6 (2), 277-283.
- Cséfalvay E. 2009. *Membrane operations in the green technology: Solvent recovery and process water treatment*, PhD értekezés, Budapest.
- Douglas J.M. 1989. *Conceptual design of chemical processes*, McGraw-Hill.

- Dursun D., Sengul F. 2006. *Waste minimization study in a solvent based paint manufacturing plant*, Resources, Conservation and Recycling. 47, 316-331.
- FCSM Zrt. 2012. *Csatornahasználati díj*. <http://www.fcsm.hu/content/index.php/31> (2012.04.25)
- Garcia V. 2007. *Towards chemical waste minimisation, recovery of organic solvents by pervaporation*, PERMEA, Siófok.
- Getzner M. 2002. *The quantitative and qualitative impacts of clean technologies on employment*, Journal of Cleaner Production. 10, 305-319.
- Gmehling J., Menke J., Fischer K., Krafczyk J. 1994. *Azeotropic Data*, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, Part II., 1624-1651.
- Gryta M., Tomaszewska M., Karakulski K. 2006. *Wastewater treatment by membrane distillation*, Desalination. 198, 67-73. <http://distillation.atw.hu> (2011.12.06)
- IPPC Reference Document on Best Available Techniques in Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector (2003). - [ftp://ftp.jrc.es/pub/eippcb/doc/cww\\_bref\\_0203.pdf](ftp://ftp.jrc.es/pub/eippcb/doc/cww_bref_0203.pdf) (2012.04.04)
- IPPC Reference Document on Best Available Techniques for Waste Incineration (2006) - [ftp://ftp.jrc.es/pub/eippcb/doc/wi\\_bref\\_0806.pdf](ftp://ftp.jrc.es/pub/eippcb/doc/wi_bref_0806.pdf) (2012.04.04)
- Koczka K. 2009. *Environmental Conscious Design and Industrial Application of Separation Processes*, PhD értekezés, Budapest.
- Koczka K., Mizsey P. 2010. *New area for distillation: wastewater treatment*, Periodica Polytechnica. 54/1, 41-45.
- Lapara T.M., Nakatsu C.H., Pantea L.M., Alleman J.E. 2001. *Aerobic biological treatment of a pharmaceutical process wastewater: effect of temperature on COD removal and bacterial community development*, Waert. Res. 35, 4417-4425.
- Levec J., Pintar A. 2007. *Catalytic wet-air oxidation processes: A review*, Catalysis Today. 124, 172-184.
- Lucia E., Finger J. 2003. *Co-solvent selection and recovery*, Advances in Environmental Research. 8, 197-211.
- Marshall & Swift Equipment Cost Index (2012). <http://www.che.com/pci/>, (2012.04.05)



- Masango P. 2005. *Cleaner production of essential oils by steam distillation*, Journal of Cleaner Production. 13, 833-839.
- Mizsey P. 1994. *Waste reduction in the chemical industry - a two level problem*, Journal of Hazardous Materials. 37, 1-13.
- Mizsey P., Koczka K., Tungler A. 2008. *Technológiai hulladékvizek kezelése fiziko-kémiai módszerekkel*, Magyar Kémiai Folyóirat. 114/3, 107-113.
- Nagy R. 2010. *Cukorcirok présle cukortartalmának betöményítése membránszeparációval*, TDK dolgozat, Budapest.
- Országos Hulladékgazdálkodási Terv 2009-2014. 2009.  
[http://www.kvvm.hu/cimg/documents/OHT\\_II\\_febr\\_18.pdf](http://www.kvvm.hu/cimg/documents/OHT_II_febr_18.pdf) (2012.05.09)
- Pinto R.T.P., Lintomen L., Luz Jr.F.L., Wolf-Maciel M.R. 2005. *Strategies for recovering phenol from wastewater: thermodynamic evaluation and environmental concerns*, Fluid Phase Equilibria. 228-229, 447-457.
- Rautenbach R., Albrecht R. 1989. *Membrane Processes*, John Wiley, Chichester.
- Sattler K. 1977. *Thermische Trennverfahren*, Vogel-Verlag, Würzburg, BRD, 152-160.
- Szanyi Á. 2005. *Separation of non-ideal quaternary mixtures with novel hybrid processes based on extractive heterogenous-azeotropic distillation*, PhD értekezés, Budapest.
- Tóth A.J. 2011. *Gyógyszergyári hulladékvizek fiziko-kémiai kezelése*, MSc Diplomamunka, Budapest.  
[www.sarpi.hu](http://www.sarpi.hu) (2012.03.30)

